



(19)

(11) Publication number:

60183122 A

Generated Document.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(21) Application number: 59038399

(51) Intl. Cl.: B29C 55/06

(22) Application date: 29.02.84

(30) Priority:

(43) Date of application
publication: 18.09.85(84) Designated
contracting states:

(71) Applicant: ASAHI CHEM IND CO LTD

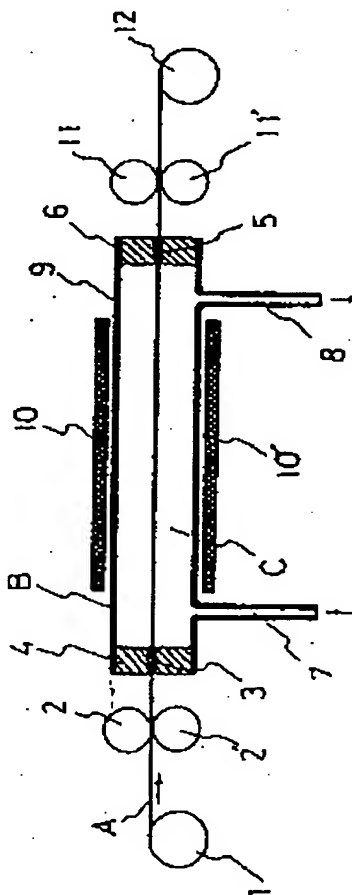
(72) Inventor: AOSHIMA ATSUSHI
KOMATSU TAMIKUNI
ENOKI SACHIO

(74) Representative:

**(54) MANUFACTURING OF
POLYACETAL OF HIGH
STRENGTH AND COEFFICIENT
OF HIGH ELASTICITY****(57) Abstract:**

PURPOSE: To manufacture a polyacetal forming body of high strength and coefficient of high elasticity and to prevent fibrillation by uniformly compressing a polyacetal forming body within a compressed fluid and by heating and drawing the body.

CONSTITUTION: A compressed fluid C which is made of a silicon oil under the pressure of $10W1,000kg/cm^2$ is filled in a drawing device B consisting of a cylindrical container 9, and the content is heated from outside by heaters 10 and 10'. A long polyacetal sheet A is paid out from a pay-out roller 1 and it is compressed uniformly by compressed fluid C within the drawing device B and heated up to a drawing temperature by the heaters 10 and 10' and is wound by a winding roller 12 to be drawn to 10W30-fold. As drawing is performed under a uniform pressure, a fibrillation is suppressed, resulting in producing of a polyacetal forming product of high strength and coefficient of high elasticity. The products are suitable for manufacture of ropes, fishing nets, tension members for optical fiber, recording tapes and the like.



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-183122

⑬ Int.Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)9月18日

B 29 C 55/06
// B 29 K 59:00

7425-4F
4F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 高強度、高弾性率ポリアセタールの製造方法

⑯ 特 願 昭59-38399

⑰ 出 願 昭59(1984)2月29日

⑱ 発 明 者	青 島 淳	富士市鯉島2番地の1	旭化成工業株式会社内
⑱ 発 明 者	小 松 民 邦	富士市鯉島2番地の1	旭化成工業株式会社内
⑱ 発 明 者	榎 左 千 夫	富士市鯉島2番地の1	旭化成工業株式会社内
⑲ 出 願 人	旭化成工業株式会社	大阪市北区堂島浜1丁目2番6号	
⑳ 代 理 人	弁理士 阿 形 明		

明 細 書

1. 発明の名称 高強度、高弾性率ポリアセタールの製造方法

2. 特許請求の範囲

1 加圧流体中を通過させることによりポリアセタール成形体に、その周囲から実質上均一な圧力を加え、かつその軟化点を超えない温度に加熱しながら引張応力を加え、10～30倍に高延伸することを特徴とする高強度、高弾性率ポリアセタールの製造方法。

2 加圧流体が液体である特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、高強度、高弾性率のポリアセタール成形体を製造する方法、さらに詳しくいえば本発明は、フィブリル化を抑制しながら延伸加工することにより優れた物性をもつ高強度、高弾性率の

ポリアセタール成形体を製造する方法に関するものである。

ポリアセタールは、ホルムアルデヒドをイオン重合開始剤によつて重合させることにより得られる熱可塑性重合体であるが、硬さ、剛性、強度、弾性などが大きく、しかも耐薬品性、耐溶剤性、耐クリープ性の優れた表面光沢の良好な材料であるため、機械部品、パイプ、自動車部品、構造物、各種容器などとして広く用いられている。

ところで、ポリオレフィン、ポリアミドなど繊維やフィルムを延伸させることにより、その物性を改善する方法が広く行われているが、ポリアセタールについてこのような延伸処理を行つても、他のプラスチックの場合と異なつて、期待どおりの効果は得られていない。例えばポリアセタールを高静水圧下、室温で延伸すると、降伏点に達する前に切断するし、また切断する前で延伸を中止し、静水圧を除いてもなんら物性の向上は認められない(「Poly. Eng. & Sci.」, 第8巻、第4号、第290ページ)。

このような延伸処理の際に伴う問題点を解決し、ポリアセタールの延伸による高弾性率化を達成するために、常圧下で加熱しながら2回にわたって延伸する2段引張延伸法が提案されたが(「Poly. Eng. & Sci.」, 第14巻, 第10号, 第682ページ)、到達する引張弾性率の極限值が低い上に、ファイブリルが発生したり、径の大きいロッドやチューブには適用しにくいという欠点があるため、実用化はされていない。

また、ポリアセータルその他のプラスチックを分子配向させる程度に、低延伸し、軟化点以上の高温に加熱し、プレスやロールなどで加圧することにより、熱安定性や透明性を改良する方法も提案されている(特開昭53-141371号公報)。しかしながら、プレスやロールのような固体表面との接触による加圧手段では、ポリアセータル成形体に対する圧力分布や温度分布が不均一になってひずみを生じ、ひずみの大きい部分で切断しやすくなるため、高延伸することができないし、またこのような条件ではファイブリル化の抑制もでき

ない。したがって高弾性率の達成が不可能となる上に、適用しうる成形体の形状も制限されるのを免れない。

また、最近に至り、誘電加熱延伸により超延伸体を形成させ高弾性率化をはかる方法が提案され(特開昭57-208216号公報)、この方法は大きい径のものに対しても適用しうることが分つたが、到達引張弾性率が不十分であつた。

本発明者らは、このような従来方法において、延伸処理によりポリアセタールの引張弾性率の十分な改善が行われなかつた原因を究明するために種々研究を重ねた結果、ポリアセータルは高弾性率が得られる程度の延伸を行うことができず、しかも延伸の際に延伸配向に伴つてファイブリル化を生じるため、延伸方向に裂けやすくなり、引張強度、横方向への曲げ強度、座屈強度などの力学的強度が低下すると、したがって、ファイブリル化を抑制しながら高倍率で延伸できれば、著しい改善が可能であることを知つた。そこで、ポリアセタールをファイブリル化を伴わずに、しかも十分な

高弾性率化が達成される程度の高倍率に延伸させる方法を開発するために、さらに研究を続け、流体を用いて直接加圧、加熱を行いながら延伸することによりその目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至つた。

すなわち、本発明は、加圧流体中を通過させることによりポリアセータル成形体に、その周囲から実質上均一な圧力を加え、かつその軟化点を超えない温度に加熱しながら、引張応力を加え、10~30倍に高延伸することを特徴とする高強度、高弾性率ポリアセタールの製造方法を提供するものである。

従来方法においては、ポリアセタールの延伸は、自然延伸比領域の範囲を出ない程度の低い延伸比で、しかも繊維のような径の小さい成形品に対してだけ適用可能であつたこととか、高倍率でもファイブリル化を抑えたものがなかつたことからみて、本発明においてファイブリル化を抑えて、かつ10~30倍という高倍率で、径の大きいロッドやチューブについても延伸することができたと

いうことは、全く予想外のことというべきである。

本発明において用いられるポリアセタールは、ホモポリマーでもコポリマーでもよく、その分子量としては15,000~100,000、好ましくは25,000~60,000の範囲のものがよい。これらのポリアセタールの軟化点は、通常150~180℃の範囲にある。これらはまた、ポリエチレンオキシド、カーボンブラック、窒化ホウ素のような無機物や造核剤を含んでいてもよい。本発明においては、このポリアセタールを繊維、ロッド、ウェッジ、チューブのような長尺体の形で処理するが、場合によつてはその他の形状例えば板体、異形断面体として処理することもできる。

本発明方法は、このようなポリアセータル成形体を、加圧流体中を通過させながら、加熱下で延伸させることが必要である。この加圧流体としては通常液体を用いるが、所望ならば気体を用いることもできる。この流体は、ポリアセータルに対し不活性であり延伸温度において流動性を示すものである限り、特に制限はない。このような液体

の例としては、シリコンオイル、鉱油、植物油、グリセリン、グリース、ポリエチレングリコール、ポリエチレンなどを、また気体の例としては窒素、アルゴン、ネオン、ヘリウムのような不活性ガスや空気などをそれぞれ挙げることができる。本発明方法においては、この流体を、密封容器中でコンプレッサーなどを用いて加圧したり、あるいは他の場所で加圧状態とした流体を、所定の処理帯域に循環させるなどの手段でポリアセタール成形体と接触させ、これを加圧する。この際、後者のようにして流動状態の流体をポリアセタール成形体と接触させると加圧力が該成形体に対し等方的に作用し、均質な圧力下での延伸が可能になるので有利であるし、またこの流体としてあらかじめ加熱したものをを用いれば、該成形体を均一に加熱することができ、延伸を均一に行うことができるので有利である。

本発明方法での処理圧力としては通常、 $10 \sim 1000 \text{ Kg/cm}^2$ 、好ましくは $100 \sim 800 \text{ Kg/cm}^2$ の範囲が選ばれるが、所望ならばさらに高い圧力を用い

ることもできる。一般に圧力を大きくするほど物性の改善効果は上がる傾向がある。この圧力は少なくとも5秒程度連続的に加えるのが望ましい。

本発明方法においては、延伸時の温度も重要であり、延伸時の圧力下におけるポリアセタールの軟化点を超えない温度で行うことが必要である。この軟化点は、同じ物質においても圧力の増大に従って上昇する。軟化点よりも高い温度においてもポリアセタールの延伸は可能であるが、分子配向が十分に進行しないため弾性率が著しく低下する。一般にホモポリマーの場合、圧力が 1000 Kg/cm^2 までであれば処理温度は $100 \sim 180^\circ\text{C}$ が好ましくは $130 \sim 170^\circ\text{C}$ 、コポリマーの場合 $100 \sim 170^\circ\text{C}$ が好ましくは $120 \sim 160^\circ\text{C}$ である。

加熱方法としては、前記したように、加圧流体をあらかじめ所定温度に加熱しておき、これをポリアセタール成形体と接触するのが好ましいが、その他の方法例えばポリアセタール成形体と流体との接触する帯域を外部から加熱する方法、ポリアセタール成形体をあらかじめ加熱してから導入

する方法なども用いることができる。この加熱には、気体、液体、固体などを熱媒とする加熱、赤外線などによる輻射加熱、電磁波による加熱など通常の加熱に用いられる任意の手段を用いることができる。

次に、本発明方法においては、ポリアセタール成形体を周囲の流体を介して均一に加圧し、かつ軟化点を超えない温度に加熱した状態で高延伸することが必要である。そして、弾性率を著しく向上させるには、自然延伸比領域をはるかに超えた $10 \sim 30$ 倍、好ましくは $15 \sim 30$ 倍の高倍率で延伸することが必要である。この倍率が10倍未満では十分な物性の改善は認められないし、また30倍よりも大きくすると切断を生じるおそれがある。

この延伸は、例えば供給ロールと引出ロールとの回転比を変えたりして、供給速度よりも引出速度を大きくすることによつて行うことができる。

本発明方法は、加圧下、すなわち軟化点が上昇するので、延伸時の発熱により部分的に温度が上

昇しても、軟化点を越えにくくなる。また、常圧では延伸できなかった低温度においても延伸するという利点がある。通常のポリアセタールは、本発明の加圧条件の下では、常圧下に比べ約 $10 \sim 30^\circ\text{C}$ も低い温度でなんらの障害なしに所望の延伸を行うことができる。また、流体を熱媒体として利用するので成形体の加熱だけでなく、延伸時に発生する熱を速やかに除去して所望の物性の向上に適した条件をもたらすことができる。

次に添付図面に従つて本発明の実施態様の1例を説明する。第1図は、本発明方法を実施するのに好適な装置の説明図であつて、ポリアセタールの長尺シート(A)は繰出ローラ1から供給ローラ2、2'を経て延伸装置(B)へ供給される。この延伸装置は、供給口3を有する保圧部材4と取出口5を有する保圧部材6を両端に備え、かつ供給口側に媒体導入口7を、また取出口側に媒体排出口8をそれぞれ設けた円筒状容器9から構成され、この中は媒体として加圧流体(C)が満たされている。長尺シート(A)は、この延伸装置(B)中を通過する間に、

加圧流体(c)により所要の圧力で加圧され、かつ円筒状容器9の外側に配設されたヒーター10,10'により加圧流体(c)を介して加熱されながら延伸処理されたのち、取り出され、引取ローラ11,11'を経て巻取ローラ12に巻き取られる。上記の保持部材4,6にそれぞれ設けられた供給口3と取出口5は、長尺シート(A)は円滑に通すが、延伸装置(b)内の圧力低下をもたらさないようなシールを有しており、このシールとしては例えば開口と通過物体との間隙から流体を流出させて、その際の圧力損失で保圧しうるように開口を適度に調整する手段、開口と通過物体との間隙を可及的に狭くしてシールする手段、通過物体に平滑な接触部材を介して密着させる手段などが用いられている。この開口は、常に一定の大きさを有するものでもよいし、また延伸中の通過物体の断面の変化に追従できるように調節しうるものであつてもよい。

次に媒体導入口7から導入される加圧流体と媒体排出口8から排出される加圧流体とはそれぞれ独立に用意してもよいが、エネルギー消費をでき

るだけ少なくするために、両者を連結し、コンプレッサー、ポンプなどを用いて循環させるのが有利である。また、加圧流体(c)の加熱は、前記のような円筒状容器9の外側に配設したヒーター10,10'による代りに循環路の適所に設けた加熱器によつて行うこともできる。圧力の調整は、調圧弁など慣用されている手段を用いて行うことができる。

本発明方法においては、このような延伸装置を単独で用いて行つてもよいし、また複数個連結して段階的に延伸処理してもよい。さらに、必要に応じ予熱器、冷却器、洗浄器、熟成器などを組み込むこともできる。以上は連続式で行う例であるが、所望ならばバッチ式で行うこともできる。

本発明方法によれば、流体を介して加圧、加熱を行うので、ポリアセタール成形体の全表面から均質に加圧、加熱が行われ、かつ延伸時に発生する熱も速やかに除去される結果、フィブリル化を抑制して高倍率の延伸が達成され、延伸方向に裂けにくく、かつ横方向の外力に対しても安定な、

200Pa以上の高い弾性率と低い線膨張率を有するポリアセタールが得られる。

そして、従来のロール加圧による場合のような局部的な変形を生じることがないので、ポリアセタールの形状には制限がなく、丸棒、角棒、異形体、チューブ、シート、板、テープ、糸、フィルムなど任意の形状のものを、常圧時よりも低い温度条件下で延伸し、その物性を改善することができるという利点がある。

したがって、本発明は、高強度を要求されるロープ、漁網などの産業資材、高弾性率、低線膨張率を要求される光ファイバー用のテンションメンバーや記録用テープの製造方法として好適である。

次に実施例によつて本発明を詳細に説明する。

なお、実施例中の密度は、JISK7112-1980の水中置換法により、温度 $20 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ において測定した。また、引張弾性率は、パイブロンⅡE A型(東洋ボールドウィン社製)を用い、 23°C において測定した。引張強度と引つかけ強度はインストロン引張試験機を用い、 23°C で測定した。

これらの数値の算出に必要な延伸体の断面積は、JISK7113-1981に準じ、一定長の試料の重量と、前記のようにして求めた密度を用いて計算した。

実施例1

第1図に示す形式の装置により、テナック4010〔旭化成工業株式会社製ポリアセタールの登録商標名、密度 1.42 (常圧)、軟化点 174°C (常圧)、融点 179°C (常圧)〕の 5mm 径のロッドを、温度を $150 \sim 165^{\circ}\text{C}$ の範囲に保持し、圧力として 400Kg/cm 、 100Kg/cm 、 10Kg/cm 及び常圧を選び延伸処理した。この際の加圧流体としてはシリコンオイルWF30〔東レシリコン㈱製〕を用いた。その結果を第2図に示す。ただし、図中のAは圧力 400Kg/cm 、Bは圧力 100Kg/cm 、Cは 10Kg/cm 、Dは常圧(比較例)のデータである。

この図から、本発明方法によると常圧下の引張延伸に比べ、高い弾性率まで到達しうることが分る。

また、 400Kg/cm の圧力下で延伸して得た弾性

率400Paのものと、常圧下で延伸して得た弾性率300Paのものを電子顕微鏡(4000倍)で観察したところ、前者においては全く顕在化したフィブリルは認められなかつたが後者では延伸方向に平行に配列した多数のフィブリルが認められた。

実施例2

実施例1と同じようにして、100Kg/cm²で加圧しながら18倍に延伸して引張弾性率300Paの試料を得た。

他方、比較のために常圧下、23倍に延伸して引張弾性率300Paの試料を得た。

この両者について引っかけ強度及び引張強度を測定した結果を第1表に示す。

第 1 表

試 料	引っかけ強度 (GPa)	引張強度 (GPa)
実施例	0.3	1.30
比較例	0.15	0.90

第 2 表

実験 No.	延 伸 条 件		到達引張弾性率 (GPa)
	温度 (℃)	圧力 (Kg/cm ²)	
1	135	400	20
2	160	400	45
3	174	400	31
4	179	400	20
5*	185	400	10>
6*	174	常 圧	10
7*	140	常 圧	切 断

* 比較例

この表から、テナック4010の400Kg/cm²における軟化点183℃よりも高い温度で延伸した場合には、得られた試料の引張弾性率は著しく低下すること、常圧下での軟化点174℃と同じ温度において400Kg/cm²で加圧して行つた場合は前者に比べ3倍以上も引張弾性率が向上することが分る。

この表から明らかなように、本発明方法により得られた試料は、常圧下で延伸したもの比べ力学的強度が著しく改善されている。

実施例3

第1図に示す装置により、実施例1で用いたのと同じテナック4010の5mm径ロッドを、流体圧力400Kg/cm²と一定にし、異なつた温度条件下で連続的に引張延伸し、延伸温度と引張弾性率との関係を調べた。この際の流体としては実施例1と同じシリコンオイルを用いた。得られた結果を第2表に示す。なお比較のために流体として窒素ガスを用い常圧下、140℃及び174℃の温度に保持して延伸した場合の結果も併記した。

実施例4

種々のポリアセタール成形体と種々の流体を用い、実施例1と同様にして延伸処理した。この際に用いた延伸条件及び延伸後の物性を第3表に示す。

実験 番号	ポリアセタール成形体	延 伸 条 件			延 伸 後 の 物 性	
		流 体	温 度 (℃)	圧 力 (kg/cm ²)	見掛け 密度 (g/cm ³)	到達引張弾性 率 (GPa) 等
1	テナック4010のロッド (6mmφ)	空気	163	100	1.40	40 (23倍) 1.4
2	テナック3010のチューブ (外径3mm, 内径1mm)	グリセリン	160	200	1.42	55 (33倍) 1.5
3	テナック5010のチューブ (厚み0.5mm, 巾20mm)	PEG600	165	400	1.42	40 (23倍) 1.4
4	テナック5010の糸 800デニール(10本マルチ)	シリコーン オイル	155	100	1.42	40 (20倍) 1.8
5	テナック4010のロッド (6mmφ)	真空	163	常 圧	1.32	32 (25倍) 0.9

cdに加圧し、温度158℃において延伸した。この結果を第4表に示す。

試料A1は1度で30倍に延伸したものであり、試料A2は先ず第1の装置で圧力100kg/cm²、温度150℃の条件下、10倍まで延伸したのち、さらに第2の装置で30倍まで延伸したものである。

第 4 表

試料A	見掛け密度 (g/cm ³)	引張弾性率 (GPa)	延伸倍率(倍)
1	1.42	50	30
2	1.42	53	30

この表から1回で延伸しても複数回で延伸しても到達引張弾性率の高いものが得られることが分る。

実施例6

第1図に示す装置を用い、テナック3010のチューブ(外径3mm, 内径1mm)を、30倍に高延伸した。この際の延伸条件としては、シリコーン

特開昭60-183122(6)

* 比較例

※ かつこ内は対応する延伸倍率

また、同様にして、ジュラコンM90の厚み1幅20mmのテープ〔ポリプラスチック株式会社製ポリアセタールコポリマーの登録商標名、度1.41(常圧)、軟化点162℃(常圧)、融164℃(常圧)〕を鉱油中にて155℃、400kg/cm²にて延伸した所、見掛けの密度が1.41g/cm³に到達引張弾性率30GPa(20倍)、引張強度1.0GPaのものが得られた。

この表から、本発明方法は、種々の流体中で、々の形状、寸法のホモポリマー及びコポリマー適用できること、常圧下での引張延伸に比べ、引張弾性率が著しく高いことが分る。

実施例5

第1図に示すような装置を2台連結したものをへて、テナック3010のチューブ(外径3mm, 厚1mm)を、シリコーンオイルで圧力400kg/cm²

オイルにより400kg/cm²まで加圧し、入口付近の温度を140℃、出口付近の温度を165℃とした温度こう配を有する条件を用いた。

その結果、到達引張弾性率54GPa、引張強度1.5GPaを示し、ブイブル化が抑制された延伸体を得られた。

実施例7

第1図に示す装置を用いて、テナック4010のロッド(6mmφ)を約20倍に延伸して延伸応力をロードセルで測定し、それと与える圧力及び温度の影響を調べた。その結果を第3図に示す。図中のAは150℃、Bは160℃のものである。

この図から、圧力、温度が上昇するほど延伸応力は低下することが分る。

また、降伏応力についても圧力、温度の上昇に従って低下することが分っているため、本発明方法によると常圧時と同じ延伸応力であっても、加圧によりさらに低い温度で延伸しうることが確かめられた。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明方法に用いる装置の1例を示す断面略解図、第2図はポリアセタールの延伸倍率と引張弾性率との関係を示すグラフ、第3図はポリアセタールの延伸時の圧力と延伸応力を示すグラフである。

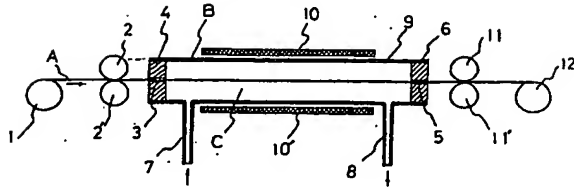
第1図中の符号は次のとおりである。

- | | |
|-----------|----------------|
| A : 長尺シート | 5 : 取出口 |
| B : 延伸装置 | 7 : 媒体導入口 |
| O : 加圧流体 | 8 : 媒体排出口 |
| 1 : 繰出ローラ | 10, 10' : ヒーター |
| 3 : 供給口 | 12 : 巻取ローラ |

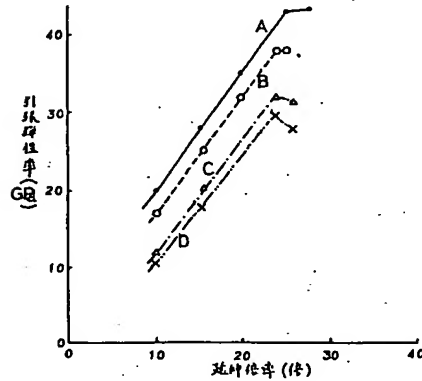
特許出願人 旭化成工業株式会社

代理人 阿形 明

第1図



第2図



第3図

